

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PC1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09031228 A**

(43) Date of publication of application: **04.02.97**

(51) Int. Cl

C08J 9/00

// C08L 67:04

(21) Application number: **07185876**

(22) Date of filing: **21.07.95**

(71) Applicant: **TOKUYAMA CORP**

(72) Inventor: **SHIRAISHI TAIICHI
SASAI MASARU**

(54) **POROUS FILM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a porous film having uses such as various medical and sanitary materials such as a sheet for beds, a pillowcase, a sanitary napkin or a paper diaper, clothes for rainy weathers, medical materials such as gloves and industrial materials, etc., and further biodegradability and water repellency including packaging materials for various articles requiring air permeation.

SOLUTION: This porous film is obtained by orienting a film comprising 100 pts.wt. aliphatic polyester-based

biodegradable resin and 30-500 pts.wt. inorganic filler such as calcium carbonate in at least one or more axes and regulating the porous film so as to provide 34-40 μ N/mm critical surface tension on the surface thereof.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-31228

(43)公開日 平成9年(1997)2月4日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 J 9/00
// C 0 8 L 67:04

識別記号 CFD

府内整理番号

F I
C 0 8 J 9/00

技術表示箇所

CFDA

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-185876

(71)出願人 000003182

株式会社トクヤマ

(22)出願日 平成7年(1995)7月21日

山口県徳山市御影町1番1号

(72)発明者 白石 泰一

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(72)発明者 笹井 優

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(54)【発明の名称】 多孔性フィルム

(57)【要約】

【課題】 通気を必要とする各種物品の包装材料をはじめ、ベット用シーツ、枕カバー、衛生ナプキン、紙おむつ等の各種医療・衛生材料、雨天用衣類、手袋等の医療用材料、産業用資材等の用途を有し、生分解性と撥水性を備えた多孔性フィルムを提供する。

【解決手段】 ポリε-カプロラクタム等の脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂100重量部と炭酸カルシウム等の無機充填材30～500重量部からなるフィルムを少なくとも一軸以上に延伸して得られる多孔性フィルムを、その表面における臨界表面張力が34～40μN/mmとなるように調整する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂100重量部と無機充填材30～500重量部からなるフィルムを少なくとも一軸以上に延伸して得られる多孔性フィルムであって、その表面における臨界表面張力が3.4～4.0μN/mmに調整されて成ることを特徴とする多孔性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な多孔性フィルムに関する。詳しくは、良好な生分解性と撥水性とを備えた多孔性フィルムである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、熱可塑性樹脂と無機充填材によりなるフィルムを延伸して得られる多孔性フィルムは、空気等の気体は通すが、水等の液体は通すことのない特性を有するフィルムであり、各種医療材料、産業用資材、衣料用材料等として幅広く使用されている。

【0003】 このような多孔性フィルムよりなる製品の廃棄処理方法は、焼却ないしは埋め立て等に頼らなければならず、社会問題になっている。

【0004】かかる廃棄処理問題を解決するため、自然界において細菌やカビ等の微生物により樹脂自体が容易に分解される樹脂である、ポリエステル系生分解性樹脂を用いた多孔性フィルムが知られている（特開昭60-137402、特開昭62-164743、特開平7-3138）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、我々の実験によると、上記生分解性フィルムを延伸して微多孔化して得られる多孔性フィルムは、該樹脂および無機充填剤の濡れ性により、フィルム自身の撥水性に乏しく、布具等の衣料用材料、シーツ、枕カバー、衛生ナプキン、紙おむつ等の各種医療・衛生材料、その他の産業用資材に用いるためには、十分な耐水性能を有しているとは云い難いものであった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記多孔性フィルムの耐水性能を向上すべく、鋭意検討を重ねた。その結果、該多孔性フィルムに対して、その片面もしくは両面に、撥水処理剤を塗布または噴霧し、その臨界表面張力を特定の範囲に制御することにより、分解速度を低下を招くことなく撥水性に優れた多孔性フィルムを得ることに成功し、本発明を提案するに至った。

【0007】 既ち、本発明は、脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂100重量部と無機充填材30～500重量部からなるフィルムを少なくとも一軸以上に延伸して得られる多孔性フィルムであって、その表面における臨界表面張力が3.4～4.0μN/mmに調整されたことを特徴とする多孔性フィルムである。

【0008】 本発明で用いられる脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂は、分子鎖中に芳香環を含まない公知のポリエステル系生分解性樹脂が何ら限なく用いられる。例えば、化学合成された脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂、微生物により発酵合成された脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂及びこれらの混合物のいずれも使用可能である。上記化学合成された脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂としては、ポリヒドロキシアルコール等のラクトンの開環重合体；ポリエチレンジペート、ポリエチレンジレート、ポリテトラメチレンサクシネート等の二塩基酸とシオールからなる飽和脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂；ポリブテンセバケート等の不飽和脂肪酸ポリエステル系生分解性樹脂；ポリラクチド、ポリグリコシド及びその共重合体等の乳酸やグリコール酸の重合体；上記した脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂のエーテル結合の一部、例えば、50%以下かアミド結合、エーテル結合、ウレタン結合等に置き換えた脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂等を挙げることができる。

【0009】 一方、微生物により生産される脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂としては、ポリヒドロキシブチレート、ヒトロキシブチレートとヒドロキシバリレートとの共重合体等を挙げることができる。

【0010】 本発明において使用される無機充填材は、公知のものが何ら制限なく使用できる。例えば、周期律表第IIA族、第IIIA族、第IVA族及び第IVB族よりなる群より選ばれた1種の金属酸化物、木酸化物、炭酸塩又は硫酸塩等を挙げることができる。これらの無機充填剤を具体的に例示すると、周期律表第IIA族の金属としてはカルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属であり、第IIIA族の金属としてはホウ素、アルミニウム等の金属であり、第IVA族の金属としてはシリコンであり、また、第IVB族の金属としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム等の金属である。これらの金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩又は硫酸塩は特に限定されず用い得る。

【0011】 好適に使用される無機充填剤を具体的に例示すれば、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化バリウム、酸化アルミニウム、酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム等の酸化物；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム等の炭酸塩；木酸化マグネシウム、木酸化カルシウム等の木酸化物；硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アルミニウム等の硫酸塩等である。

【0012】 本発明に用いられる無機充填材は、平均粒径が0.1～1.0μmの範囲であることが、均一な孔の分布した多孔性フィルムを得るため、また、表面の平滑な多孔性フィルムを得るために好適である。

【0013】 本発明における脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂と無機充填材との配合割合は、脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂100部に対して無機充填材30～

500重量部の範囲で選択され、特に、50~300重量部とすることが好ましい。

【0014】上記無機充填材の量が30重量部より少ない場合は、脂肪族ポリエーテル系生分解性樹脂と無機充填材との間で均一な界面剥離が生ずず、厚みの均一な多孔性フィルムを成形することができない。また、無機充填剤の量が50.0重量部を越える場合は押出機等を用いてフィルム状に成膜することが困難になるために好ましくない。

【0015】本発明の多孔性フィルムは、上記脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂と無機充填材とからなるフィルム(シートを含む)を成形後、少なくとも一軸以上に延伸して得られ、かかる延伸により、脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂は分子配向される。

【0016】かかる延伸条件を含む多孔性フィルムの製造方法は、公知の方法が特に制限なく採用される。

【0017】一般的な方法を例示すれば、脂肪族ポリエスチル系生分解性樹脂および無機充填材は、公知の方法、例えば、ヘンシェルミキサー等を用いて混合される。次いで、シートに成形する方法は一般にインフレーション成形法やT-ダイを用いる押出成形法が好ましく利用される。また、引き続く延伸工程は、テンダー延伸機、エアーアインフレーション延伸機等の公知の延伸機により、少なくとも一軸方向に延伸される。二軸延伸を行う場合は、縦方向及び横方向に逐次二軸延伸するか、あるいは同時に縦および横方向に延伸する二軸延伸法が採用される。延伸条件としては、一般に延伸温度が常温以上、脂肪族ポリエスチル樹脂の融点以下で実施され、延伸倍率としては、縦および横方向にそれぞれ延伸する1.3ないし3.0倍とすることか、優れた強度特性、透湿度および耐水圧を得る上で好適である。また、一般にかかる延伸加工後、熱処理を行うことやコロナ放電等の処理を行うことができる。

【0018】上記方法において、多孔性フィルムの空隙率は、10～70%となるように延伸することが望ましい。即ち、空隙率が10%未満の場合、無機充填材の周囲にできた空隙が連通し難く、フィルムの両面を連結する連通孔の割合が減少する傾向にある。このため、通気性が低下するだけではなく、フィルムの表面積は増加せず、生分解性も低下する。

【0019】一方、空隙率が7.0%を越える場合は、フルムの機械的強度が不足し、加工工程においてフィルム破断や使用中の破れ等の問題を生ずる。特に、多孔性フィルムの機械的物性及び分解性の両者を満足させるためには、空隙率は2.5~6.5%であることが好ましい。

【0020】本発明の多孔性フィルムは、上記空隙率に併せて、延伸によって樹脂と無機充填材間の界面剥離によって形成される連通孔の最大細孔径（以下D_{max}ともいう）が5μm以下となるように調節されることが好ましい。

【0021】また、本発明の多孔性フィルムの厚みは、十分な機械強度と十分なしなやかさを發揮するためには、一般には0.02~1.5mmであることが好ましい。

【0022】更に、上記の空隙率、連通孔の最大孔径、厚み等によって支配される通気性は、通常、100～10000秒・100mm³の範囲に調節されることが、後述する用途に使用する場合に好適である。通気性は、特に空隙率と密接な関係を有しており、空隙率が大きいときは通気性も大きくなる。

【0023】また、本発明の多孔性フィルムは、成形加工および使用中の破断を防ぐために十分な破断強度と破断伸度を有することが好ましい。本発明の多孔性フィルムは脂肪族ポリエスチル系生分解性樹脂をマトリックスとするフィルムを少なくとも一軸以上に延伸して得られるため、その破断強度は、通常、7.8～14.7 MPa、また、破断伸度は、200～500%の特性を示す。

【0024】さらに、本発明の多孔性フィルムは、良好なしなやかさ、例えば、曲げ堅さで表して0.8~2.0μJのしなやかさを有する。

【0025】本発明の多孔性フィルムの最大の特徴は、上記多孔性フィルムの表面における臨界表面張力を3.4～4.0 $\mu\text{N}/\text{mm}$ となるよう調整したことにある。

【0026】即ち、臨界表面張力をかかる範囲に調整することにより、生分解性の低下を実質的に来すことなく、良好な撥水性を發揮することが可能である。

【0027】上記臨界表面張力を調整する方法は、多孔性フィルムの表面を選択的に撥水処理し得る方法が特に制限なく採用される。例えば、撥水性を付与する表面処理剤を上記臨界表面張力となるように塗布する態様が一般的である。該表面処理剤としては公知の撥水剤、撥油剤が何ら制限なく使用できる。上記撥水剤としては、ワックス系、合成樹脂系、クロム錯塩系、アクリル系、ワックス-合成樹脂系を挙げることができる。具体的に商品名を挙げれば、ワックス系ではアクリアカット（日本木材）、カーボミュール（ディック・ハーキュレス）、カットサイサー（大和化学工業）、サイビュールPC（セイデン化学）、サントルールWP（日華化学工業）、ハイドロカット（明成化学工業）、ハイコートC-300（播磨）

化成工業)、フェニックス(双葉化学)、ベルト(近代化学工業)、レボールNo. 50(大京化学)、ハイライトP-5(共栄社油脂化学工業)であり、合成樹脂系ではE.C.コート(極東脂肪酸)、リバックスA-240(近代化学工業)であり、クロム錯塩系ではキロント(アルボン)であり、アソ系ではスマレスレント(住友化学工業)が挙げられ、ワックスター合成樹脂系ではOX-644、657(一方社油脂工業)、ダイナイト(互應化学工業)、バランックスNS-6(ニサツセラミックセミカル)、レオノート(ライオン)、レバ

5
ソール740（互応化学工業）である。撥油剤としては、リン酸エステル型及びアクリレート・ポリマー型を挙げることができる。具体的に例示すると、リン酸エステル型としてはスコッチャードFC-807（住友シリコン）、ブロールRP（ラエボン）、スミレーズレーンFP-150（住友化学工業）、アサヒガードAG-530（旭硝子）であり、アクリレート・ポリマー型としてはスコッチャードFC-824（住友シリコン）、スミレーズレーンFP-210（住友化学工業）、アサヒガードAG-550（旭硝子）が挙げられる。

【0028】上記の表面処理剤を使用して多孔性フィルムの表面における臨界表面張力を3.4～4.0 μN/mmに調整する方法は、該表面処理剤を溶媒で希薄な溶液して噴霧する方法、噴霧距離、噴霧濃度を調節する様等が挙げられる。

【0029】

【発明の効果】以上の説明より理解されるように、本発明の多孔性フィルムは、生分解速度を維持したままで、撥水性を付与した多孔性フィルムであり、実用的に充分な撥水性を有しながら、自然界で微生物等により優れた分解性を示すため、埋め立てによる廃棄処理が可能である。更に、上記のように優れた機械的性質を有するために加工性が良好である。

【0030】従って、撥水性が要求される多孔性フィルムの用途、即ち、通気を必要とする各種物品の包装材料をはじめ、ヘット用シーツ、枕カバー、衛生ナプキン、紙おむつ等の各種医療・衛生材料、雨天用衣類、手袋等の医療用材料、産業用資材等の用途に好適に使用することができる。

【0031】

【実施例】以下、本発明を更に具体的に説明するために実地例を示すが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0032】尚、実施例及び比較例に示す物性は下記の方法により測定した。

【0033】(1) 空隙率

比重測定法により測定した。

$$【0034】\text{空隙率} = (d_0 - d_1) / d_0$$

d_0 ：多孔化前のフィルムの比重である。

【0035】 d_1 ：多孔化後のフィルムの比重である。

【0036】(2) 最大細孔径

メタノールノイズイン法にて測定した。

【0037】(3) 破断強度・破断伸度

ASTM-882に準じて測定。尚、表1のMDはフィルムの巻取り方向TDはフィルムの巻取り方向と垂直な方向を表す。

【0038】(4) 通気性

JIS-P-8117（カーレ通気度）に従って測定した。

【0039】(5) しなやかさ

カトーデック株式会社製曲げ試験機（KES-FB2）を用いて曲げたさを測定した。

【0040】(6) 表面張力の評価

JIS-K-6768（フィルムのぬれ試験）に従って測定した。

【0041】(7) 分解速度の評価

10 1 gのフィルムを「花と野菜の土」（（株）ヘルライト製のコラボスト）に埋設して、温度25°C、湿度60%に維持した恒温恒湿槽（アトランティック製AE-214）中に保存し、6ヶ月後のフィルムの減少量により分解速度を評価した。分解速度は、フィラー充填量を考慮し、6ヶ月後の樹脂成分の減少率で表した。

【0042】(8) 撥水性

フィルム1 cm²当たり0.1 gとなる量の水を霧状に散布し、フィルムの濡れ具合を目視により観察し、下記の基準で評価した。

【0043】◎：水が霧状の水玉となって存在している。

【0044】○：水がやや大きな水玉となって存在している。

【0045】△：水が広がった状態で存在している。

【0046】実施例1

20 脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂として下記の樹脂を使用した。

【0047】PCL：ポリε-カプロラクトン（ダイセル化学製「ラクセル-H7」）

• P(HB-HV)：ハイドロキシプロピレートとハイドロキシバリレート共重合体（共重合組成（モル比）80:20）、（I.C.社製「ハイオポール」）

• PBS-PES：ポリブチレンサクシネートとポリエチレンサクシネート共重合体、（昭和高分子製「ビオーレ#3001」）

上記の脂肪族ポリエステル系生分解性樹脂と無機充填材とを表1に示す組成となるようにスーパーミキサーで5分間混合した後、180°Cで二軸押出機を用いてストラップ状に押出した後、ペレット状に切断した。

【0048】

【表1】

表1

フィルム	樹脂	無機充填材		
		種類	平均径(μm)	充填量(wt%)
A	PCL	硫酸ベリウム	6.0	60
B	P(HB-HV)	硫酸カルシウム	2.0	60
C	PBS-PES	硫酸ベリウム	4.0	60

【0049】得られたペレットを、外径30 mm、 $L \times D = 2:4$ の押出機に取り付けたリップ開度0.8 mm、幅15.0 mmの冷却ロールに接触せし

め、0.8 m/minで引き取りシート状物を得た。このシート状物を、回転速度の異なる2対の加熱ニッププロール間で50°Cで延伸倍率2.0倍に一軸延伸した。

【0050】更に、該一軸延伸フィルムを一軸延伸方向と垂直な方向に延伸温度50°Cにて延伸倍率2.0倍に*

*なるようテンタ一延伸機で延伸し、厚み40μmの多孔性フィルムA、BおよびCを得た。得られたフィルムの物性を表2に示す。

【0051】

【表2】

表2

フィルム	空隙率(%)	最大細孔径(μm)	破断強度(MPa)		破断伸度(%)		しなやかさ(μJ)
			MD	TD	MD	TD	
A	45	2.0	10.2	8.9	300	400	1.1
B	50	1.3	14.2	11.8	240	230	1.5
C	45	1.8	14.7	9.4	170	370	0.9

【0052】それぞれの多孔性フィルムに撥水剤(アクリアカット(日本工材(株)製))を噴霧し、臨界表面張力を表3に示す値に調整した。また、撥水剤の噴霧により臨界表面張力を34μN/mm未満または全く噴霧しない条件で行った多孔性フィルムも併せて製造した。

20

【0053】得られた多孔性フィルムの物性及び生分解性を表3に併せて示した。

【0054】

【表3】

表3

No.	フィルム	臨界表面張力(μN/m)	通気度(s/100μ)	分解性(%)	撥水性
比較例1	A	50	800	46	×
実施例1	"	39	900	42	○
実施例2	"	36	900	43	○
実施例3	"	34	900	42	◎
比較例2	"	31	1000	29	◎
比較例3	B	48	1000	48	×
実施例4	"	35	1200	43	◎
比較例4	"	30	1700	29	×
比較例5	C	46	800	24	×
実施例5	"	38	1000	21	○
比較例6	"	31	1300	14	◎